

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710086

研究課題名（和文） 半導体ナノ構造による励起子プラズモンポラリトンの実現とその発光特性

研究課題名（英文） Realization of exciton-plasmon polariton by utilizing semiconductor nanostructures and investigation of its optical properties

研究代表者

小田 勝 (ODA MASARU)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30345334

研究成果の概要（和文）：半導体中の励起子とプラズモンとの強い相互作用により、両者が真に強く結合してコヒーレントに混成した“励起子プラズモンポラリトン（強結合 EPP 状態）”の実現に向けて、特定の波長に極めて強い振動子強度を持つ半導体量子構造と、金属薄膜とを組み合わせた新たな半導体複合量子構造を設計・作製した。この量子構造を用いて、これまで殆ど観測例の無い、強結合 EPP 状態の室温での実現に成功し、その発光特性の検出・解析を行った。

研究成果の概要（英文）： With the aim of realization of exciton-plasmon polariton (EPP) state, i. e. coherent coupling between exciton and plasmon states due to their strong interaction, I have designed and fabricated a novel semiconductor quantum structure which composed of both thin metallic film and semiconductor layer possessing large oscillator strength. I have succeeded in realizing the EPP state at room temperature by using the structure, and have investigated its optical properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学、表面プラズモン、励起子、励起子プラズモンポラリトン、半導体量子構造

1. 研究開始当初の背景

本課題で対象とする、半導体中の励起子と表面プラズモンとの“強い相互作用”の研究と関連性が高く、長年実施されている研究に、半導体中の励起子と光子との“強い相互作用”の研究がある。始めに、この関連研究の背景

を述べる。

半導体中の励起子と光子の間に強い相互作用が働くとき、両者のコヒーレントな混成状態である“強結合ポラリトン”と呼ばれる新たな量子状態が形成される場合がある。励起子とも光子とも異なる性質を持つ強結合

ポラリトンの特性は、多大な省電力効果が見込まれる無閾値ボゾンレーザー[J. McKeever et al., *Nature* (2003)]の開発や、量子暗号通信に欠かせない相関光子対を発生する半導体素子[H. Ajiki et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* (2007)]の実現に利用できると理論的に指摘されている。そのため、次世代光機能素子開発に向けた鍵として、研究代表者を含む、国内外の多数の研究者が、強結合ポラリトンに関わる研究に携わっている。

一方、本課題で対象とする半導体中の励起子と表面プラズモンとの相互作用に関する研究も、近年のプラズモニクス分野の急速な進展に伴い、国内外で急速に広がりつつある。それらの研究の中でも、しばしば、“強い相互作用”、あるいは“強い結合”との表現が用いられているが、励起子と光子の研究で用いられてきた定義に基づくと、実は、そのほぼ全てが弱結合状態に相当する。本研究の開始当初までに、励起子と表面プラズモンが真に強く相互作用し、コヒーレントに結合した、“強結合励起子プラズモンポラリトン(強結合 EPP 状態)”の観測報告はわずか数例であった[例えば C. Bonnard et al., *Physical Review B* (2006)]。そのため、その性質や発現条件等の多くは不明である。

もし、強結合 EPP 状態を安定に生成できる半導体量子構造が作製できれば、これまでに無い新規量子状態を発生する素子として、基礎物理の発展に向け極めて意義深いことに加え、これまでの強結合ポラリトンに関する研究との類推から、有用な次世代光機能素子の開発に向けた端緒を拓くことになる。

2. 研究の目的

強結合 EPP 状態を実現に向けて研究代表者が設計した半導体量子構造を作製し、光学実験により、その実現を実証することを目的とする。また、強結合 EPP 状態の形成に伴って創出される光学特性、特に、発光特性の解明を目指す。

3. 研究の方法

(1) 研究の方針

これまで研究代表者が、励起子と光子の相互作用に関する研究から得た経験とアイデアから、下記の方針で研究を実施した。

励起子と光子の相互作用に関する研究の場合、両者の相互作用を高める基本指針は 2 通りある。1 つは性能の高い(高い共振器 Q 値を持つ)微小光共振器構造を構築して光電場強度を高め、励起子と相互作用させること、もう 1 つは、振動子強度の高い半導体材料・量子構造を作製し微小光共振器に組み込む

ことである。一般に、微小共振器の構造や材質を工夫すると、Q 値の向上は比較的容易に達成できることから、前者の手法を用いた研究が広く実施されている。

一方、応募者は後者の方法に徹底してこだわり研究を実施してきた。適切な物質の探索を続けた結果、半導体材料として、特定の波長に極めて高い振動子強度を持つ有機半導体量子細線である J 会合体(有機色素による 1 次元状の会合体)を、ポリマー薄膜内に高密度に入れた活性層を採用し、それを微小共振器内に入れた量子構造を研究対象としてきた。この極めて振動子強度の高い半導体を用いると、電場増幅効果が乏しく、非常に低い共振器 Q 値(Q = 40)の微小光共振器に組み込んでも、既存の半導体微小共振器の最高レベルに近いラビ分裂量(250 meV @ 室温; 結合力を表す指標)を示す強結合状態が得られること実証してきた。

光と同じく電磁波の一種である表面プラズモンと励起子との強結合状態に関しては、本研究開始当初まで世界的にも実現例はごく僅かしか無かった。その原因の一端は、光電場強度ほどプラズモン電場強度を増強する構造の実現が難しい点にあると思われる。そうであるならば、この困難を乗り越える最も有効な方法は、私がこれまで励起子と光の強結合状態の実現に向け作製した“振動子強度の格段に強い半導体量子構造”をプラズモン場に配置することに他ならないと考えた。そこで、この考えを指針とした試料の設計・作製を行った。

(2) 実験方法

(1)で述べた指針に基づき、表面プラズモン場の生成条件を満たす金属薄膜としての銀薄膜と、特定の波長に極めて強い振動子強度を持つ半導体量子構造(活性層)としての、(a)有機量子細線(J 会合体)もしくは(b)II-VI 族半導体量子点(ナノ微結晶)を高密度に含むポリマー薄膜を用いた半導体量子構造を設計・作製した。銀薄膜の形成には真空蒸着法を、(a)有機量子細線、もしくは、(b)半導体量子点を含む活性層の形成には、スピンコート法を用いた。

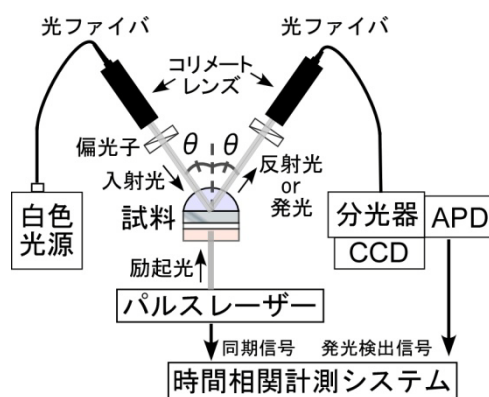
また、強結合 EPP 状態の実現を実証するために必要な、精密な角度走査が可能な反射・発光スペクトルと発光寿命の計測システムの整備を行い、それらを用いて作製した試料の光学計測を実施した。

4. 研究成果

(1) 測定光学系の構築

本研究で設計した試料を用いて、表面プラズモンと励起子による強結合 EPP 状態の実現を光学計測で実証するためには、 0.5° 以下の

角度分解能を持ち、 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$ の範囲で角度走査が可能な、反射・発光スペクトルとその偏光依存性、及び、発光寿命を同時計測システムが必要と見込まれた。そこで、これまで強結合ポラリトンの研究に用いてきた光学系（分解能 5° 、角度捜査範囲 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$ ）に対し、主に角度分解能を高める改造を行うと同時に、新たに科学研究費補助金で購入したAPD光検出器を組み込んだ、図1に示す光学計測システムを構築した。角度分解能の評価は、図1中央に設置する試料の替わりに、石英基板上に50 nm厚の銀薄膜を蒸着した参照用試料を用いた時の、反射スペクトルの角度・偏光依存性の測定結果から実施した。その結果、必要な角度分解能が得られたことを確認した。その上で以下(1)と(2)の実験に臨んだ。



(2) 有機半導体量子細線 (J会合体) を用いた量子構造

研究代表者が設計した、有機量子細線 (J会合体) を用いた新規量子構造を作製するため、J会合体を高密度に含むポリマー薄膜（活性層）を、銀薄膜上に成膜するための、条件の最適化を実施した。条件最適化後の量子構造に対する、原子間力顕微鏡を用いた表面構造評価と、反射スペクトル計測による光学評価の結果から、当初設定した条件（膜厚・平坦性・J会合体密度）を満たす量子構造が形成できたことを確認した。

以上のように得た量子構造を、図1に示した専用の光学系に設置し、発光スペクトルの角度・偏光依存性の測定を行ったところ、その発光スペクトルのピークが、角度 θ の減少と共に大きく低エネルギー側にシフトする現象を観測した。このようなシフトは、銀薄膜を形成していない、つまり、表面プラズモンが生成されることが無い比較用試料では、全

く見られなかった。

得られたデータを解析した結果、この低エネルギーシフトは、励起子と表面プラズモンによる強結合EPP状態の実現に起因しており、EPP状態の準位が分裂し、その低エネルギー側の準位から発光している証拠に相当することが分かった。したがって、目標とした強結合EPP状態が実現できる量子構造の形成を達成したと言える。

現在、この新たな量子構造を用いて、これまで不明点の多かった強結合EPP状態の関与した発光現象の探索を継続中である。

(3) II-VI族半導体量子点 (ナノ微結晶) を用いた量子構造

振動子強度の強い II-VI 族の半導体量子点である CdSe/ZnS コアシェル型ナノ微結晶でも、J 会合体と同様な構成の新規量子構造を作製した。

ナノ微結晶を用いた場合、J 会合体で観測された、発光スペクトルの大きな低エネルギーシフトは観測されなかったが、ナノ微結晶単体の場合とは異なる、極めて強い指向性を持つ、短寿命発光が観測された。

この結果を解析したところ、強結合状態には至っていない、励起子とプラズモンの弱結合状態からの発光 (励起子再結合発光)であることが分かった。強結合状態が形成できていない原因としては、ナノ微結晶の励起子の振動子強度が、J 会合体ほど大きく無いことが考えられる。

本課題の直接のテーマとは異なるが、この量子構造で観測された指向性の強い発光特性は、ナノ微結晶の発光方位の制御という観点からは、応用上、極めて有用な性質である。そこで、本結果は、上記(2)の成果とは別に、平成24年8月にドイツのチュービンゲンで開催される国際会議 HBSM2012 にて報告する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Masaru Oda, Tomotari Miyaoka, Suhei Yamada, and Toshiro Tani, Synthesis, characterization and its photoluminescence properties of group I-III-VI₂ CuInS₂ nanocrystals, *Phys. Procedia*, 査読有, in press, 2012.
- ② Yuki Obara, M. Saitoh, Masaru Oda, and Toshiro Tani, Room-temperature fluorescence lifetime of pseudoisocyanine (PIC) J excitons with

various aggregate morphologies in relation to microcavity polariton formation, International Journal of Molecular Sciences, 査読有, Vol. 13, 2012, 5851-5865, DOI: 10.3390/ijms13055851.

- ③ Yuki Obara, M. Saitoh, Masaru Oda, and Toshiro Tani, Versatile implementation in angle-resolved optical microscopy: Its application to local spectrometry of microcavities with PIC-J-aggregates, International Journal of Spectroscopy, 査読有, Vol. 2011, 2011, Article ID 523017, DOI: 10.1155/2011/523017.
- ④ 小原 祐樹, 齊藤 慶太, 小田 勝, 谷 俊朗, J 会合体微小共振器による共振器ポラリトンの形成とその光学特性, 高分子論文集, 査読有, Vol. 68, 2011, 97-114.
- ⑤ Yuki Obara, M. Saitoh, Masaru Oda, and Toshiro Tani, Anomalous reflection properties in high density limit fibril shaped PIC-J aggregates in microcavity structure, Physica Status Solidi (c), 査読有, Vol. 8, 2011, 595-597, DOI: 10.1002/pssc.201000586.
- ⑥ Masaru Oda, Hiroyuki Kazita, Yuki Obara and Toshiro Tani, Photoluminescence properties of CdSe/ZnS/TOPO nanocrystals in full- and half-microcavity structures, Phys. Status Solidi (c), 査読有, Vol. 8, 2011, 423-425, DOI: 10.1002/pssc.201000526.

[学会発表] (計 1 1 件)

- ① 棗田 昌尚, 自己無撞着に求められた実効誘電率による表面プラズモン波数の高速な計算, 2012 年 3 月 18 日, 神奈川工科大学 (厚木) .
- ② 小田 勝, PIC-J 会合体を用いた有機微小共振器の発光と光散乱, 2011 年 3 月 24 日, 神奈川工科大学 (厚木) .
- ③ 小原 祐樹, PIC-J 会合体微小共振器のポラリトン光学特性における会合体密度による効果, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日, 神奈川工科大学 (厚木) .
- ④ Masaru Oda, Photoluminescence properties of single and ensemble CuInS₂/ZnS core-shell nanocrystals, The XIII Linz Winter Workshop 2011, 2011 年 2 月 5 日, リンツ (オーストリア) .
- ⑤ 荒木 大輔, 単一 CdSe 系量子ドットの発光特性: 発光スペクトル計測と発光偏光計測, 第 21 回光物性研究会, 2010 年 12 月 10 日, 大阪市立大学 (大阪) .
- ⑥ 齊藤 慶太, PIC-J 会合体微小共振器の短パルス励起発光特性, 第 21 回光物性研究

会, 2010 年 12 月 10 日, 大阪市立大学 (大阪) .

- ⑦ 小原 祐樹, PIC-J 会合体微小共振器の高濃度極限におけるポラリトン状態消失の可能性, 日本物理学会 (2010 年秋季大会), 2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学 (大阪) .
- ⑧ Masaru Oda, Synthesis, characterization and its photoluminescence properties of chalcopyrite CuInS₂ nanocrystals, The XIVth International Symposium on Luminescence Spectrometry (ISLS 2010), 2010 年 7 月 16 日, プラハ (チェコ) .
- ⑨ Yuki Obara, Angle-resolved optical microscopy and its application to local spectrometry of PIC J-aggregates and their fibril-shaped structures in microcavities, The XIVth International Symposium on Luminescence Spectrometry (ISLS 2010), 2010 年 7 月 14 日, プラハ (チェコ) .
- ⑩ Masaru Oda, Photoluminescence properties of CdSe/ZnS/TOPO nanocrystals in full- and half-microcavity structures, The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2010), 2010 年 6 月 4 日, 香川 (日本) .
- ⑪ Yuki Obara, Possible strong coupling destruction in high density limit fibril shaped PIC-J aggregates in microcavity structures, The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2010), 2010 年 6 月 1 日, 香川 (日本) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田 勝 (ODA MASARU)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 30345334

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし